

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

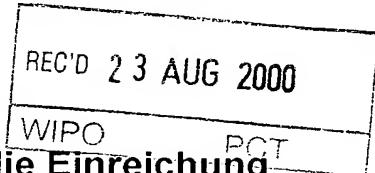
EPO - Munich  
40  
03. Aug. 2000

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



PCT/EP 00 / 06561



### Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

EP 00 / 06561

Aktenzeichen: 199 34 144.3  
Anmeldetag: 26. Juli 1999 EU  
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen/DE  
Bezeichnung: Verfahren zur Reinigung von Olefine ent-  
haltenden Zuführströmen in Polymerisations-  
oder Alkylierungsverfahren  
IPC: C 07 C, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. Juli 2000  
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident  
Im Auftrag

Ajurks

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Olefine enthaltenden Zufuhrströmen in Polymerisations- oder Alkylierungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man den Zufuhrstrom über eine Adsorptionsschicht leitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Adsorptionschicht Ruße, Aktivkohle, Aluminiumoxide, Kieselgele, natürlich oder synthetische Aluminate, Silikate, Aluminiumsilikate oder Zeolithe enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Adsorptionschicht einen Zeolithen vom Typ ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, Beta-Zeolith, Zeolith Y, dealuminierter Zeolith Y, Mordenite, Zeolith MCM-22, MCM-41, MCM-49, MCM-56 enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Adsorptionschicht in einem Festbettreaktor befindet.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den Zufuhrstrom bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 300°C und einem Druck im Bereich von 1 bis 45 bar über die Adsorptionschicht leitet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Olefin Ethylen oder Propylen einsetzt.
7. Verfahren zur Herstellung von Alkylbenzolen durch katalytische Umsetzung von Benzol und Olefinen, dadurch gekennzeichnet, daß man den das Olefin enthaltenden Zufuhrstrom gemäß den Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5 vorbehandelt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Lewis-Säuren oder Zeolithe verwendet.

40

45

2

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in flüssiger oder gasförmiger Phase durchführt.

5 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich Benzol enthaltende Zufuhrströme über eine Adsorptionschicht leitet.

10

5

20

25

30

35

40

45

Verfahren zur Reinigung von Olefine enthaltenden Zuführströmen in Polymerisations- oder Alkylierungsverfahren

### 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Olefine enthaltenden Zuführströmen in Polymerisations- oder Alkylierungsverfahren sowie Verfahren zur Herstellung von Alkylbenzolen durch 10 katalytische Umsetzung von Benzol und Olefinen.

Ethylbenzol wird überwiegend durch katalytische Alkylierung von Benzol mit Ethylen erhalten. Als Katalysatoren werden in flüssiger Phase Aluminiumchlorid und in der Gasphase Lewis-Säuren oder 15 synthetische Zeolithe verwendet. Zeolithe sind hochaktive Katalysatoren sowohl für die Alkylierung als auch für die Transalkylierung. Obwohl die Zeolithkatalysatoren weniger anfällig auf Wasser, Schwefel und andere Katalysatorgifte reagieren, verlieren sie mit der Zeit Ihre Aktivität und müssen periodisch regeneriert 20 werden.

Zur Verlängerung der Lebensdauer von Zeolithkatalysatoren für Alkylierungsreaktionen wurden verschiedene Verfahren vorschlagen. Die WO 98/07673 beschreibt die Alkylierung von Benzol 25 mit beispielsweise Propylen. Das Benzol wurde durch Überleitung über Mordenite vorbehandelt.

Nach der WO 89/12613 kann die Lebensdauer von Zeolithkatalysatoren bei der Transalkylierung von Polyalkylbenzolen durch Zusatz 30 von gasförmigem Wasserstoff verlängert werden.

Die US 5,030,786 schlägt vor, bei der Alkylierungs- oder Transalkylierungsreaktion an Zeolithkatalysatoren den Wassergehalt im Aromatenzuführstrom auf unter 100 ppm zu senken. Die WO 93/00992 35 findet dagegen, daß insbesondere in der Anfahrphase der Zeolithkatalysator bei der Alkylierung oder Transalkylierung ein Mindestwassergehalt von mehr als 3,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Katalysatorzusammensetzung, aufweisen sollte.

40 Die überwiegende Menge an Ethylen wird in Steamcrackern erzeugt. Die Ethylengehalt liegt in der Regel über 99,9 Gewichtsprozent. Daneben enthält es in geringen Mengen Schwefel, Sauerstoff, Acetylen, Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Neben der Herstellung von Ethylbenzol wird Ethylen in großen Mengen zur 45 Polymerisation zu Polyethylenen wie HDPE, LDPE und LLDPE

2

verwendet. Insbesondere für die Polymerisation wird ein sogenanntes "polymer grade ethylen" eingesetzt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine Verfahren zur Verbesserung der Aktivität von Katalysatoren zur Olefinpolymerisation zu finden. Des Weiteren sollte ein Verfahren zur Verlängerung der Lebensdauer und Verringerung der Recyclierungszeiten von Alkylierungs- bzw. Transalkylierungskatalysatoren bei der katalytischen Alkylierung von Benzol mit Olefinen, insbesondere an Zeolithkatalysatoren, gefunden werden.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Reinigung von Olefine enthaltenden Zuführströmen in Polymerisations- oder Alkylierungsverfahren gefunden, wobei man den Zuführstrom über eine Adsorptionschicht leitet.

Prinzipiell kann das Verfahren auch für Olefine enthaltende Zuführströme in anderen Verfahren verwendet werden. Besonders geeignet ist es jedoch für die Polymerisations- und Alkylierungsverfahren, bei denen Katalysatoren, die auf geringste Mengen an Verunreinigungen empfindlich sind, zum Einsatz kommen.

Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen 2 bis 10 zu entnehmen.

Für die Adsorptionschicht eignen sich kohlenstoffhaltige Adsorbentien, wie Ruße, Aktivkohle oder Kohlenstoffmolekulsiebe, sauerstoffhaltige Verbindungen wie Aluminiumoxide, Kieselgele, natürlich oder synthetische Aluminate, Silikate, Aluminiumsilikate oder Zeolithe und Molekularsiebe. Struktur, Eigenschaften und Herstellung von Zeolithen sind beispielsweise in Zeolite Molecular Sieves, Donald W. Breck, John Wiley&Sons, 1974; Atlas of Zeolite Structure Types, 3rd Ed. W.M. Meier und D. H. Olson, Butterworth-Heinemann, 1992 oder Handbook of Molecular Sieves, R. Szostak, Chapman&Hall, New York, 1992 beschrieben. Bevorzugte Zeolithe sind solche vom Typ ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, Beta-Zeolith, Zeolith Y, dealuminierter Zeolith Y, Mordenite, Zeolith MCM-22, MCM-41, MCM-49, MCM-56 enthält. Weiterhin bevorzugt sind Tonerde oder aktiviertes Aluminiumoxid, insbesondere für alkalische Verunreinigungen. Gelegentlich werden auch Fuller-Erden verwendet. Aufgrund der Oberflächeneigenschaften werden für organische und nicht polare Verunreinigungen bevorzugt Kohlenstoffhaltige Adsorptionsmittel eingesetzt.

45

Im allgemeinen werden die Adsorbentien in Form von Kugeln, Stäbchen oder Granulaten mit einer Außenabmessung von 1 bis 10 mm eingesetzt.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Adsorbern mit festen, bewegten oder fluidisierten Betten abschnittsweise oder kontinuierlich durchgeführt werden. Besonders bevorzugt befindet sich die Adsorptionschicht in einem Festbettreaktor. Zweckmässigerweise verwendet man zwei oder mehrere Festbettadsorber,

10 die wechselseitig für die Reinigung des Olefinstromes bzw. für die Regeneration betrieben werden können. Die Größe des Adsorbers hängt von der Art und Menge der Verunreinigungen und den gewünschten Regenerierungszyklen ab.

15 Im allgemeinen wird der Olefin-Zuführstrom bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 300°C, bevorzugt 50 bis 250°C und einem Druck im Bereich von 1 bis 45 bar über die Adsorptionschicht geleitet.

Bevorzugt werden als Olefin Ethylen oder Propylen eingesetzt.

20 Besonders bevorzugt setzt man "polymer-grade" Ethylen ein. Typische Spezifikationswerte für Ethylen finden sich in Ullmann, Encycl. of Industrial Chemistry, Vol. A10, Seite 87 und Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4<sup>th</sup> Edition, Vol 9, Seite 907.

25 Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Vorbehandlung von Ethylen oder Propylenzuführströmen bei der katalytischen Alkylierung von Benzolen verwendet, insbesondere durch Lewis-Säuren oder Zeolithe katalysierte Alkylierungsreaktionen. Solche Verfahren sind z. B. in Ullmann, Encycl. of Industrial Chemistry, 5<sup>th</sup> Ed. Vol A10, Seiten 35 bis 43 beschrieben. Besonders bevorzugt wird es in der Zeolith-katalysierten Alkylierung oder Transalkylierung von Benzol und Ethylen eingesetzt. Solche Verfahren und geeignete Katalysatoren sind beispielsweise in US 5,902,917, US 4,891,448, US 5,081,323, US 5,198595, US 5,243,116 oder WO 98/07673 beschrieben.

Bei den Zeolith-katalysierten Alkylierungen wird für die Adsorptionsschicht besonders bevorzugt ein Zeolit vom gleichen Typ des 40 für den Katalysator verwendeten Zeolithen bzw. mit ähnlichen Porendurchmessern und Porengrößenverteilung verwendet.

Zweckmässigerweise wird bei der Alkylierung von Benzol neben dem Ethylen bzw. Propylenzuführstrom auch die Benzol oder Alkyl- und 45 Polyalkylbenzol enthaltende Zuführströme über eine entsprechende Adsorptionschicht geleitet. Als Adsorptionsmittel können hierfür

Verfahren zur Reinigung von Olefine enthaltenden Zufuhrströmen in Polymerisations- oder Alkylierungsverfahren

5

Zusammensetzung

Ein Verfahren zur Reinigung von Olefine enthaltenden Zufuhrströmen in Polymerisations- oder Alkylierungsverfahren, wobei man

10 den Zufuhrstrom über eine Adsorptionsschicht leitet, sowie Verfahren zur Herstellung von Alkylbenzolen durch katalytische Umsetzung von Benzol und Olefinen, die über eine Adsorptionsschicht geleitet wurden.

5

20

25

30

35

40

45

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**